

Sintesis Kitosan, Poli(2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), Skala *Pilot Project* dari Limbah Kulit Udang sebagai Bahan Baku Alternatif Pembuatan Biopolimer

Emma Savitri¹, Natalia Soeseno², Tokok Adiarto³

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya, Raya Kalirungkut, Tenggilis, Surabaya

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya, Raya Kalirungkut, Tenggilis, Surabaya

³Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Airlangga, Jalan Mulyorejo Kampus C, Surabaya

Abstract

In the future, the trend of polymer industry is by utilizing material from renewable resources because trend of petroleum sources decline and synthetic polymers are usually produced at high cost. In line with the problem, this research has purpose to synthesis biopolymer (chitosan) from invaluable shrimp waste. The purposes of the research are to study the effect of concentration of NaOH and temperature of deacetylation on transformation process to change chitin into chitosan, to determine the yield and degree of deacetylation of chitosan produced, and to study economical analysis of the production of chitosan in pilot project scale. Before doing pilot project scale, we have done laboratory scale research and produced chitosan which has high degree of deacetylation and the same quality as standard commercial chitosan. As the results of the research are concentration of NaOH and temperature of deacetylation have important contribution to increase degree of deacetylation and conversion of the reaction. The highest of degree of deacetylation reached is 79.35 % at 60 % NaOH, 125 °C, and 2 hours in deacetylation process. The chitosan produced has water and ash content below 10 % and 2 %, with the yield of chitosan around 25 %. The product has the same quality as commercial standard chitosan (ASTM specifications) with lower price.

Keywords : chitin, chitosan, deacetylation, degree of deacetylation

Pendahuluan

Perkembangan industri dimasa yang akan datang dicirikan oleh suatu pemanfaatan material yang bersumber dari bahan baku terbarukan (renewable resources). Untuk itu kelompok polimer berusaha untuk memberdayakan sumber daya alam yang banyak terdapat di Indonesia. Beberapa penelitian diarahkan pada pengolahan bahan-bahan lokal bahkan limbah yang dapat dipertimbangkan sebagai alternatif untuk bahan dasar produk biopolimer.

Umumnya bahan-bahan polimer sintetik merupakan bahan yang diproduksi dengan biaya yang sangat mahal karena bahan-bahan tersebut masih impor. Setelah dihantam badai krisis moneter tahun 1998 harga bahan naik empat kali lipat disusul kenaikan harga minyak yang tidak terkontrol maka makin tinggi pula harga polimer. Untuk mengatasi masalah tersebut, maka penelitian ini bertujuan untuk mensintesis bahan baku polimer yaitu kitosan dari bahan baku yang berasal dari limbah udang yang mempunyai nilai jual cukup murah.

Bagi Indonesia, udang merupakan salah satu sumber kekayaan alam yang banyak mendatangkan devisa sehingga menjadi primadona ekspor non migas. Permintaan konsumen dunia terhadap udang rata-rata naik pertahunnya (Anonim, 2005 dan Bahtiar,dkk. 2006).

Udang diekspor dalam bentuk beku dan atau dalam

kaleng. Berdasarkan prosesnya dikenal udang tanpa dimasak, udang beku setelah direbus, dan udang beku tanpa kulit dan kepala (Darmono, 1991). Dengan pemrosesan seperti di atas akan timbul masalah limbah lingkungan. Maka dari itu diharapkan limbah udang ini dapat didaur ulang menjadi sesuatu yang bermanfaat.

Melalui berbagai penelitian yang telah dilakukan limbah kulit udang ini memiliki potensi yang besar sebagai penghasil kitin (Synowiecki, J. et.al., 2003). Kitin merupakan polisakarida utama yang terdapat pada kulit udang dan cangkang kepiting, selain itu kitin juga terdapat pada fungi dan kerangka luar serangga. Kitin dapat diisolasi dan ditransformasi menjadi kitosan melalui proses deasetilasi (Cervera, M.F., et.al., 2004)

Kitin dan Kitosan dapat diaplikasikan dalam bidang industri maupun kesehatan. Beberapa aplikasinya antara lain di industri tekstil, fotografi, kedokteran, fungisida, kosmetika, pengolahan pangan dan penanganan limbah. Kitosan juga merupakan bahan baku pembuatan membran, diharapkan dengan berhasilnya melakukan sintesis produk kitosan akan menunjang kebutuhan terhadap membran, yang banyak digunakan untuk berbagai kebutuhan filtrasi atau separasi. Selain itu kitosan dapat berfungsi sebagai koagulan yang aplikasinya banyak digunakan pada proses pengolahan limbah (Synowiecki, J. et.al., 2003).

Rinaudo, M. (1997), No, H.K. (1989), dan Sannan, T. (1976) telah berhasil mensintesis kitosan dari kulit udang dengan tahapan deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi dan deasetilasi dengan menggunakan larutan NaOH atau KOH dalam skala laboratorium dan menghasilkan derajat asetilasi yang bervariasi antara 3-94,6 (% DA) dengan metode pengukuran menggunakan NMR. Selain itu pada percobaan skala laboratorium dengan menggunakan reaktor dengan volume 1 L, Laboratorium Polimer dan membran Universitas Surabaya telah berhasil mensintesa kitosan dari limbah kulit udang dengan kualitas kitosan yang diperoleh sangat baik sesuai dengan standar kualitas kitosan dengan grade Pure Analysis dengan derajat deasetilasi 83 %. Standar komersial kitosan mempunyai derajat deasetilasi minimum 70 % . Variabel-variabel proses yang berpengaruh terhadap kualitas kitosan yang telah dipelajari adalah suhu, waktu dan konsentrasi NaOH juga pengadukan pada proses deasetilasi.

Pada penelitian ini akan dilakukan pengembangan dari penelitian terdahulu yaitu mendapatkan kondisi optimum sintesis kitosan dari limbah kulit udang pada skala pilot project dengan spesifikasi standar komersial kitosan PA serta diproduksi harga yang relatif jauh lebih murah daripada harga di pasaran. Kondisi optimum akan ditentukan dari nilai rendemen dan derajat deasetilasi yang tinggi. Uji derajat deasetilasi dilakukan dengan FTIR menggunakan metode Baxter. Selain itu dilakukan pengukuran massa molar dengan menggunakan metode viskosimetri.

Tujuan Penelitian antara lain adalah :

1. Mempelajari pengaruh dari variabel operasi (kadar NaOH dan temperatur deasetilasi) terhadap transformasi kitin menjadi kitosan pada skala pilot
2. Mengetahui rendemen dan derajat deasetilasi dari kitosan yang dihasilkan.
3. Mengetahui nilai ekonomis produksi kitosan dengan bahan baku limbah kulit udang

Landasan Teori

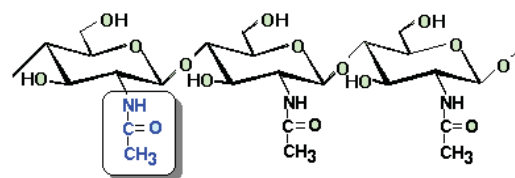
Kitin merupakan senyawa organik yang tersebar luas dan sangat melimpah di bumi, dapat dibiodegradasi, dan tidak beracun. Pada umumnya kitin tidak terdapat dalam keadaan bebas di alam, kitin berikatan dengan protein, mineral dan beberapa pigmen. Di alam polimer ini terutama terdapat sebagai penyusun kulit keras atau cangkang Crustacea (jenis udang-udangan) dan serangga, serta terdapat dalam dinding-dinding sel yeast dan jamur (Hartati, F.K., dkk, 2002). Kitin merupakan biopolimer terbanyak kedua di alam setelah selulosa. Kandungan kitin dari limbah udang sebenarnya tidak terlalu banyak, akan tetapi limbah ini mudah diperoleh dan tersedia dalam jumlah yang besar sebagai hasil dari pengolahan udang.

Tabel 1. Komposisi Bahan dalam Basis Kering pada Berbagai Sumber Kitin (Synowiecki, J., et.al., 2003)

Chitin Source	Protein	Chitin	Ash	Lipids
Crab :				
<i>Collinectessapidus</i>	25,1	13,5	58,6	2,1
<i>Chinoecetes opilio</i>	29,2	26,6	40,6	1,3
Shrimp :				
<i>Pandalus borealis</i>	41,9	17,0	34,2	5,2
<i>Crangon crangon</i>	40,6	17,8	27,5	9,9
<i>Penaeus monodon</i>	47,4	40,4	23,0	1,3
Crawfish :				
<i>Procambarus clarkii</i>	29,8	13,2	46,6	5,6
Krill :				
<i>Euphausia superba</i>	41,0	24,0	23,0	11,6
Prawn	61,6	33,0	29,4	1,4

Kitin ($C_8H_{12}NO_5$) adalah polisakarida dari N-Asetil-D-glukosamin (N-Asetil-2-Amino-2-Deoksi-D-Glukosa) atau poli(1,4)-2-asetamido-2-deoksi-beta-D-glukosa yang dihubungkan dengan ikatan β -D(1-4) (Chandumpai, A., et.al., 2004).

Kitin membentuk kristal berwarna putih, tidak berasa, tidak berbau dan tidak dapat larut dalam pelarut organik umumnya seperti alkohol, aseton, heksan dan dalam asam atau basa encer dan pekat. Kitin dapat larut dalam asam mineral pekat, misalnya HCl, HNO_3 dan H_2SO_4 . Kitin memiliki kombinasi sifat-sifat khas seperti bioaktivitas, biodegradabilitas (dapat terurai secara biologis) dan sifat liat, sehingga merupakan jenis polimer yang menarik dan dapat dimanfaatkan diberbagai bidang industri, misalnya bidang biokimia, obat-obatan/farmakologi, pangan dan gizi, pertanian, mikrobiologi, penanganan air limbah, industri-industri kertas, tekstil, membran/film, kosmetika dan lain-lain (Savitha, V., et.al., 1997).

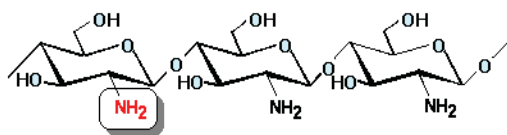


Gambar 1. Struktur kitin

Kitin secara alami sering tidak lengkap asetilasinya, sedangkan kitosan juga biasanya masih mengandung gugus asetil dengan berbagai tingkatan. Oleh karena itu sebetulnya baik kitin maupun kitosan pada dasarnya merupakan kopolimer N-asetil-D-glukosamin dan D-glukosamin. Kitin biasanya mempunyai derajat deasetilasi sampai 10 %, sedangkan kitosan derajat deasetilasinya ≥ 70 % (Hartati, F.K., dkk, 2002). Untuk membedakan kitin dan kitosan berdasarkan kandungan nitrogennya, penelitian sebelumnya menyatakan bahwa bahan yang kandungan total nitrogennya kurang dari 7 % maka polimer disebut kitin dan apabila total nitrogennya lebih dari 7 % maka disebut kitosan.

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin melalui proses reaksi kimia menggunakan basa natrium hidroksida atau reaksi enzimatis menggunakan enzim kitin deacetylase. Kitosan merupakan biopolimer yang resisten terhadap tekanan mekanik. Unsur-unsur yang menyusun kitosan hampir sama dengan unsur-unsur yang menyusun kitin yaitu C, H, N, O dan unsur-unsur lainnya. Kitosan adalah turunan kitin yang diisolasi dari kulit kepiting, udang, rajungan, dan kulit serangga lainnya. Kitosan merupakan kopolimer alam berbentuk lembaran tipis, tidak berbau, terdiri dari dua jenis polimer, yaitu poli (2 - Deoksi - 2 - asetilamin - 2 - Glukosa) dan poli (2 - Deoksi - 2 - Aminoglukosa) yang berikatan β - D (1 - 4).

Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi. Kitosan tidak larut dalam air, dalam larutan basa kuat, dalam H_2SO_4 dan dalam beberapa pelarut organik seperti alkohol dan aseton. Kitosan sedikit larut dalam HCl dan HNO_3 , serta larut baik dalam asam lemah, seperti asam formiat dan asam asetat.



Gambar 2. Struktur kitosan

Untuk memproduksi kitosan, banyak hal yang dapat mempengaruhi keberhasilannya antara lain (i) jenis bahan baku, (ii) proses ekstraksi kitin yang terdiri dari tahap pemisahan protein (deproteinasi), tahap pemisahan mineral (demineralisasi), dan (iii) proses ekstraksi kitosan (deasetilasi). Proses deasetilasi bertujuan untuk memutuskan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen, sehingga berubah menjadi gugus amina ($-NH_2$).

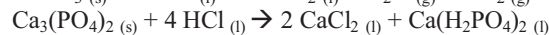
Kelebihan dari penggunaan enzim kitin deacetylase adalah dapat menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi yang tinggi, sedangkan sisi negatifnya yaitu pengoperasiannya memiliki tingkat kerumitan yang tinggi dan biaya operasionalnya lebih besar. Dibandingkan penggunaan enzim, proses deasetilasi kitin dengan menggunakan NaOH adalah cara yang lebih konvensional, dan derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh lebih rendah bila dibandingkan dengan penggunaan enzim. Meskipun demikian bila dilihat dari segi operasionalnya, cara ini lebih sederhana dan membutuhkan biaya operasional yang rendah.

Proses isolasi kitin pada dasarnya terdiri dari tiga tahap, yaitu : tahap pemisahan protein (deproteinasi), tahap pemisahan mineral (demineralisasi), dan tahap penghilangan warna (depigmentasi).

Tahap pemisahan protein adalah proses penghilangan protein yang terdapat pada limbah udang, dimana kadar protein dalam udang sekitar 21

% dari bahan keringnya (Solomon, et.al., 1980). Efektifitas proses bergantung pada kekuatan larutan basa dan suhu yang digunakan. Makin kuat basa dan suhu yang digunakan proses pemisahan tersebut makin efektif (Karmas, E., 1982). Kondisi optimum untuk proses ini adalah dengan menggunakan larutan NaOH 3,5 % (b/v) pada suhu $65^{\circ}C$ selama 2 jam dengan perbandingan 1 gram : 10 ml antara serbuk kulit udang dan volume larutan NaOH.

Tahap pemisahan mineral bertujuan untuk menghilangkan senyawa anorganik yang terdapat pada limbah udang, dimana keberadaan senyawa ini berkisar antara 40 sampai 50 % dari berat bahan keringnya (Suhardi, 1993). Kandungan mineral utamanya adalah $CaCO_3$ dan $Ca_2(PO_4)_2$ dalam jumlah kecil. Kadar garam tersebut dihilangkan dari matriks dengan larutan HCl, dengan reaksi sebagai berikut (Knorr, D., 1991) :



Karmas E, mengatakan bahwa hasil reaksi tersebut akan larut dan mudah dihilangkan. Kondisi optimum dilakukan dengan menggunakan larutan HCl 1 N selama 30 menit pada suhu kamar dengan perbandingan 1 gram sampel : 15 ml larutan HCl 1 N yang hasilnya menunjukkan keefektifan dalam menurunnya kadar abu. Dari percobaan yang dilakukan No, H.K., et.al., 1989 diperoleh hal sebagai berikut :

- Dengan perbandingan berat sampel dan volume larutan HCl sebesar 1 gram : 15 ml, kadar abu menurun dari 63 % menjadi 0,3 %.
- Dengan perbandingan berat sampel dan volume larutan HCl sebesar 1 gram : 10 ml, kadar abu hanya menurun 10-15 %.

Untuk menghilangkan HCl sisa dilakukan proses pencucian dengan menggunakan aquadest. Pencucian ini sangat penting untuk mencegah terjadinya degradasi produk selama proses pengeringan kitin. Adanya HCl sisa akan memutus rantai / cincin kitin ketika dipanaskan. Produk yang dihasilkan pada proses pemisahan mineral berwarna merah oranye karena adanya pigmen karotenoid.

Penggunaan larutan NaOH 50 % (b/v) pada proses deasetilasi kitin menjadi kitosan dimaksudkan untuk memutuskan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen, sehingga berubah menjadi gugus amina ($-NH_2$). Larutan basa dengan konsentrasi tinggi ini digunakan karena kitin tahan terhadap proses deasetilasi. Hal ini disebabkan karena unit sel kitin berstruktur kristalin dan adanya ikatan hydrogen yang meluas antar atom nitrogen dan gugus karboksil tetangganya (Karmas, E., 1992). Transformasi kitin menjadi kitosan adalah reaksi hidrolisis (Solomon, 1980). Mekanisme reaksi transformasi terdapat pada gambar 2 di bawah ini :

3,5 % (b/v) dengan perbandingan 1 : 10 (b/v) pada suhu 65 °C selama 2 jam. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan, difilter, dicuci dengan air hingga pH air pencuci netral, dan dikeringkan dengan bantuan sinar matahari

Demineralisasi. Crude kitin dari proses deproteinase yang telah kering kemudian direaksikan dengan larutan HCl 1 N dengan perbandingan 1 : 15 (b/v) pada suhu kamar selama 30 menit. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan, difilter, dicuci dengan air hingga pH air pencuci netral, dan dikeringkan dengan bantuan sinar matahari

Deasetilasi. Kitin dari proses demineralisasi yang telah kering kemudian direaksikan dengan larutan NaOH dengan berbagai variasi konsentrasi (40, 50, dan 60 % (b/v)) dengan perbandingan 1 : 10 (b/v) pada berbagai variasi suhu (85, 105, 125 (°C)), selama 2 jam. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan, difilter, dicuci dengan air hingga pH air pencuci netral, dan dikeringkan dengan bantuan sinar matahari

Karakterisasi Kitin dan Kitosan. Karakterisasi kitin dan kitosan dilakukan untuk menentukan derajat deasetilasi dengan menggunakan metode FTIR, kelarutannya dalam berbagai pelarut, kadar air dan abu, serta massa molar dengan menggunakan viskosimeter Ubbelohde.

Penentuan Derajat Deasetilasi. Kitin dan kitosan dianalisa dengan FTIR dalam bentuk pellet. Sampel dicampur dengan KBr dengan konsentrasi 5 % berat. Pelet sampel dibuat dengan tekanan 10 ton. Spektrum IR dibuat pada range frekuensi 4000 – 500 cm⁻¹. Absorbansi pada 1655 cm⁻¹ (amida I *band*), merupakan suatu ukuran untuk menentukan kandungan gugus N-asetil, dan 3450 cm⁻¹ (hidroksil *band*) sebagai internal standard untuk mengoreksi perbedaan dalam konsentrasi kitosan dalam pellet. Ikatan hidrogen dipakai sebagai acuan karena gugus ini memiliki bentuk yang spesifik dan mudah terbaca, dan tidak terpengaruh oleh proses deasetilasi. Metode pengukuran ditentukan dengan menggunakan baseline yang diajukan oleh Baxter, et.al.(1992), Khan, T.A.,et.al (2002) dan Sabnis, S.,et.al.(1997)

Penentuan Kelarutan. Kitin dan kitosan dikarakterisasi dengan dilarutkan ke dalam beberapa pelarut antara lain H₂O, H₂SO₄, CH₃COOH, dan larutan Buffer (CH₃COOH/CH₃COONa) dengan berbagai konsentrasi.

Penentuan Massa Molar Kitosan dengan Metode Viskosimetry. Viskositas dari sampel kitosan diukur dalam pelarut asam asetat 1 % v/v dengan menggunakan viskosimeter kapiler Ubbelohde. Data waktu alir digunakan untuk menghitung viskositas relatif, viskositas reduksi dan kemudian digunakan untuk menghitung viskositas intrinsik, [η] (dengan membuat regresi linear dari viskositas reduksi versus konsentrasi) (Knaul, J.Z.,et.al.,1998). Massa molar dihitung dari persamaan Mark-Houwink :

$$[\eta] = K_m M_v^a \quad (5)$$

dengan [η], K_m , dan a adalah viskositas instrinsik, dan konstanta viskosimetrik. Digunakan harga K_m = 1.81 x 10⁻³ (mL/g) dan a = 0.93

Hasil Dan Pembahasan

Scale Up. Dari percobaan skala laboratorium yang menggunakan kecepatan putar 123 rpm dilakukan scale up dengan mempertimbangkan kesamaan power per satuan volume, maka diperoleh kecepatan putar pengaduk untuk reaktor skala pilot sebesar 41 rpm.

Pemilihan Bahan Baku dan Kondisi Proses. Dari optimasi bahan baku dan kondisi proses pada percobaan skala laboratorium maka diperoleh hasil seperti pada tabel 3.1 berikut

Tabel 2. Derajat Deasetilasi (DD) Kitosan yang Diperoleh dari Percobaan Skala Laboratorium (Proses Deasetilasi : T = 3 Jam, [NaOH] = 50 % b/v dan T = 125 °C)

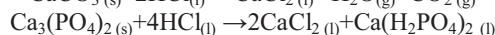
Udang		Bahan Kimia		Derajat Deasetilasi (DD)
Kulit dengan Kaki	Kulit tanpa Kaki	Teknis	PA	
√	-	√	-	54.5237
√	-	-	√	64.1170
-	√	√	-	53.8262
-	√	-	√	55.3065
*√	-	√	-	59.9623

Keterangan : √ Digunakan, * Tanpa proses depigmentasi

Dari tabel 2 dengan pertimbangan ekonomis dan teknis maka pada percobaan skala *pilot project* digunakan bahan kimia jenis teknis, dengan bahan baku kulit udang dengan kaki dan tanpa melalui proses depigmentasi. Meskipun jenis bahan kimia yang digunakan memberikan pengaruh besar terhadap derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh, tetapi derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan dengan bahan teknis masih memenuhi range standar kitosan sedangkan kulit udang dengan kaki digunakan dengan alasan bahwa adanya kaki pada kulit udang dengan bahan teknis tidak terlalu berpengaruh terhadap derajat deasetilasi kitosan. Selain itu bahan jenis ini memberikan kemudahan dalam hal pembersihan dan efisiensi waktu. Proses depigmentasi tidak terlalu berpengaruh terhadap hasil akhir kitosan, dan tanpa proses ini dapat menghemat waktu, dan biaya. Kondisi operasi yang digunakan adalah range konsentrasi NaOH 40-60 % b/v, waktu reaksi 2 jam, perbandingan 1 gram kitin : 10 ml NaOH, dan dipilih suhu antara 85-125 °C.

Sintesis Kitosan Skala Pilot Project. Proses sintesis kitosan diawali dengan proses isolasi kitin dari limbah kulit udang. Proses isolasi kitin dilakukan

melalui dua tahap proses, yaitu : deproteinasi, dan demineralisasi. Pada tiap tahap terjadi pengurangan massa. Pengurangan massa pada proses deproteinase disebabkan karena adanya protein yang terambil dari kulit udang sesuai dengan tujuan proses deproteinase. Pada percobaan didapatkan pengurangan massa sebesar 50-62 %. Menurut Synowiecki, et.al. (2003) kandungan protein dalam kulit udang windu diperkirakan sebesar 61.6 %. Kandungan protein ini sangat dipengaruhi oleh jenis udang, tempat pengambilan udang dan musim pengambilan udang. Pada proses demineralisasi, pengurangan massa disebabkan karena adanya mineral yang terambil dari kitin. Tahap pemisahan mineral bertujuan untuk menghilangkan senyawa anorganik yang terdapat pada limbah kulit udang yang berupa mineral. Kandungan mineral utamanya adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dalam jumlah kecil. Kadar garam tersebut dihilangkan dengan larutan HCl, dengan reaksi sebagai berikut :



Pada proses ini terbentuk gas H_2O dan CO_2 , sedangkan CaCl_2 dan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ mudah dipisahkan. Pada percobaan terjadi pengurangan massa sebesar 20-50 %. Menurut Synowiecki, et.al (2003) kandungan mineral dalam kulit udang windu sebesar 29.4 %. Sebagaimana protein, kandungan mineral juga sangat tergantung pada jenis, habitat dan musim pengambilan udang.

Tabel 3. Pengurangan Massa pada Proses Isolasi Kitin

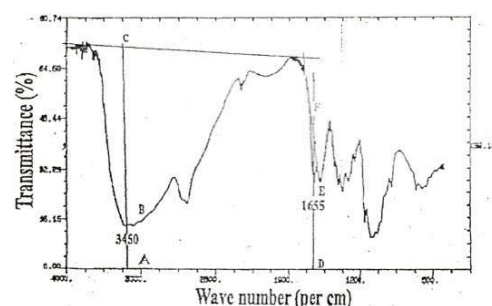
Percobaan	Proses	Pengurangan Massa (%)
1	Deproteinasi	56.8250
[50 %, 85°C, 2 jam]	Demineralisasi	37.4638
2	Deproteinasi	64.3375
[50 %, 105°C, 2 jam]	Demineralisasi	24.9912
3	Deproteinasi	51.2500
[50 %, 125°C, 2 jam]	Demineralisasi	48.4615
4	Deproteinasi	61.0975
[40 %, 85°C, 2 jam]	Demineralisasi	27.7039
5	Deproteinasi	59.8250
[60 %, 85°C, 2 jam]	Demineralisasi	31.2383

Setelah diisolasi, maka kitin dapat diproses lanjut menjadi kitosan dengan proses deasetilasi. Pengurangan massa dari percobaan berkisar antara 12 – 20 %. Pengurangan massa ini terjadi karena adanya transformasi dari gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen menjadi gugus amina (terjadi penghilangan gugus asetil) dimana berat molekul gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen lebih besar daripada gugus amina. Hal ini menunjukkan bila Derajat Deasetilasi semakin tinggi

(banyak gugus asetil yang tergantikan), maka semakin besar pengurangan massa yang terjadi.

Analisa Derajat Deasetilasi (DD) dengan FTIR.

Derajat deasetilasi dihitung dengan menarik garis vertikal pada spektrum yang dihasilkan dari analisa FTIR pada panjang gelombang 1655 dan 3450. Penarikan garis sesuai metode baxter dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 3. Spektrum Inframerah Kitosan beserta Cara Pengambilan Baseline b

Dengan menggunakan persamaan matematika sederhana yang diturunkan oleh Sabnis and Block (1997), maka nilai Derajat deasetilasi dari kitosan dapat ditentukan. Untuk kitosan nilai transmitan untuk panjang gelombang 1655 lebih rendah dari kitinnya. Hal ini disebabkan karena pada kitosan, terdapat atom hidrogen yang menggantikan gugus asetil pada kitin, selanjutnya atom hidrogen ini berikatan dengan nitrogen dan membentuk amina, dimana sebelumnya pada kitin ikatan ini adalah ikatan amida. Pada analisa derajat deasetilasi kitin dan kitosan didapatkan nilai DD seperti terlihat pada tabel 4 dan 5 berikut :

Tabel 4. Hubungan antara Perubahan Derajat Deasetilasi untuk Kitin dan Kitosan pada Variasi Suhu Deasetilasi

T(°C)	DD Kitin (%)	DD kitosan (%)	Δ DD
85	31	46,12	15,12
105	31,90	59,49	27,59
125	31,98	67,29	35,31

Tabel 5. Hubungan antara Perubahan Derajat Deasetilasi Kitin dan Kitosan pada Variasi Konsentrasi NaOH

[NaOH] (%)	DD Kitin (%)	DD Kitosan (%)	Δ DD
40	39,39	47,51	9,12
50	31,98	67,29	35,31
60	35,77	79,35	43,58

Dari tabel tersebut dapat terlihat bahwa perubahan derajat deasetilasi meningkat dengan kenaikan suhu yang digunakan pada proses deasetilasi. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu yang digunakan maka proses deasetilasi yang terjadi akan

semakin efektif dalam arti pemutusan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen semakin baik. Berdasarkan persamaan *Arrhenius* :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (6)$$

Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk bereaksi. Peningkatan suhu deasetilasi akan meningkatkan konstanta kecepatan reaksi (k) yang akan mempengaruhi laju reaksi deasetilasi. Hal ini berarti bahwa proses pemutusan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen pada proses deasetilasi akan semakin efektif.

Peningkatan konsentrasi NaOH akan mengefektifkan proses hidrolisis kitin, karena unit sel kitin merupakan komponen yang berstruktur kristalin dan mempunyai ikatan hidrogen yang sangat kuat.

Derajat deasetilasi yang diperoleh ini menunjukkan trend yang sama dengan hasil yang diperoleh oleh Robby, H.N. dkk (2003) dimana konsentrasi NaOH dan suhu deasetilasi akan meningkatkan derajat deasetilasi kitosan. Dalam penelitiannya, dengan menggunakan variabel suhu deasetilasi dari 80-140 °C dan konsentrasi NaOH 80 % selama 5 jam diperoleh derajat deasetilasi antara 56 – 84 %, sedangkan dengan variabel konsentrasi NaOH dari 30-90 % dengan suhu deasetilasi 100 °C dengan waktu deasetilasi yang sama diperoleh derajat deasetilasi sekitar 44-70 %. Dari segi ekonomis dan teknis, penelitian ini menghasilkan produk kitosan yang lebih baik dari pada hasil yang diperoleh oleh Robby dkk dalam skala laboratorium mengingat kondisi optimum dari penelitian ini diperoleh pada konsentrasi NaOH, waktu dan suhu deasetilasi yang lebih rendah dengan derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh relatif sama. Hal ini juga menunjukkan bahwa proses scale up reaktor dan proses yang dilakukan dapat dianggap berhasil karena proses scale up tersebut menghasilkan performance proses yang sama dengan proses skala laboratorium.

Meskipun demikian, perubahan derajat deasetilasi yang diperoleh dari penelitian ini belum dapat mencapai hasil maksimal dimungkinkan karena ada faktor – faktor lain yang berpengaruh antara lain homogenitas sistem massa/ faktor pengadukan dan panas.

Analisa Kelarutan. Kitosan akan larut pada CH₃COOH, dan tidak larut dalam H₂O dan H₂SO₄. Sedangkan kitin tidak larut dalam CH₃COOH, H₂O dan larut dalam H₂SO₄. Hasil analisa kelarutan akan ditampilkan pada tabel 3.4 berikut :

Tabel 6. Kelarutan Kitin dan Kitosan untuk Variasi Suhu (t = 2 jam, [NaOH] = 50 %)

T °C	DD Kitin (%)	Kelarutan dalam H ₂ SO ₄	DD Kitosan (%)	Kelarutan dalam H ₂ SO ₄
85	31	Larut sempurna	46,12	Tidak Larut
105	31,90	Larut sempurna	59,49	Tidak Larut
125	31,98	Larut sempurna	67,29	Tidak Larut

Dari tabel 6 terlihat bahwa kitin yang dihasilkan larut dalam H₂SO₄ sedangkan kitosan tidak larut dalam H₂SO₄.

Dari tabel 7 dapat dilihat bahwa kitin dapat larut dalam H₂SO₄ sedangkan kitosan tidak larut.

Tabel 7. Kelarutan Kitin dan Kitosan dalam H₂SO₄ untuk Variasi Konsentrasi NaOH

[NaOH] (%)	DD Kitin (%)	Kelarutan dalam H ₂ SO ₄	DD Kitosan (%)	Kelarutan dalam H ₂ SO ₄
40	39,39	Larut sempurna	47,51	Larut sempurna
50	31,98	Larut sempurna	67,29	Tidak larut
60	35,77	Larut sempurna	79,35	Tidak larut

Tabel 8. Kelarutan Kitin dan Kitosan dalam CH₃COOH 1 % v/v untuk variasi suhu

T °C	DD Kitin (%)	Kelarutan dalam CH ₃ COOH	DD Kitosan (%)	Kelarutan dalam CH ₃ COOH
85	31	Tidak larut	46,12	Larut sebagian (20.07 %)
100	31,90	Tidak larut	59,49	Larut sebagian (59.68 %)
125	31,98	Tidak larut	67,29	Larut sebagian (78.14 %)

Pada tabel 8 terlihat bahwa kitin tidak larut dalam CH₃COOH dan dengan semakin tinggi suhu proses deasetilasi, maka kelarutan kitosan dalam CH₃COOH semakin tinggi. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu yang digunakan, semakin banyak gugus asetil yang tergantikan sehingga nilai derajat deasetilasinya semakin tinggi .

Tabel 9. Kelarutan Kitin dan Kitosan dalam CH₃COOH 1 % untuk Variasi [NaOH]

[NaOH] (%)	DD Kitin (%)	Kelarutan dalam CH ₃ COOH	DD Kitosan (%)	Kelarutan dalam CH ₃ COOH
40	39,39	Tidak larut	47,51	Larut Sebagian (11,05%)
50	31,98	Tidak larut	67,29	Larut Sebagian (78,14%)
60	35,77	Tidak larut	79,35	Larut sebagian (96,99%)

Tabel 9 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH kelarutan kitosan dalam CH₃COOH akan semakin tinggi.

Kitosan tidak hanya dapat larut dalam larutan CH₃COOH tetapi juga dapat larut dalam larutan buffer CH₃COOH / CH₃COONa. Dari tabel 10 dapat dilihat bahwa kitosan dengan derajat deasetilasi yang tinggi dapat larut dalam berbagai konsentrasi larutan buffer sedangkan kitosan dengan derajat deasetilasi yang rendah tidak dapat larut pada konsentrasi manapun.

Tabel 10. Kelarutan Kitosan dalam Larutan Buffer

DD Kitosan	0,2 M CH ₃ COOH / 0,1 M CH ₃ COONa	0,3 M CH ₃ COOH / 0,2 M CH ₃ COONa	0,2 M CH ₃ COOH / 0,2 M CH ₃ COONa	0,5 M CH ₃ COOH / 0,5 M CH ₃ COONa
47,51	Tidak larut	Tidak larut	Tidak larut	Tidak larut
67,29	Larut	Larut	Larut	Larut
79,35	Larut	Larut	Larut	Larut

Analisa kadar air dan abu dalam produk kitosan. Analisa kadar air dan abu adalah salah satu analisa kualitas produk yang dihasilkan. Data analisa kadar air dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 11. Hubungan antara Suhu dan [NaOH] terhadap Kadar Air dalam Kitosan

T (°C)	Kadar air (%)	[NaOH] (%)	Kadar air (%)
85	4,37	40	1,43
105	5,31	50	8,49
125	8,49	60	4,13

Nilai kadar air dari kitosan sudah memenuhi standar kualitas produk kitosan di pasaran yaitu bernilai kurang dari 10 %. Dari percobaan didapatkan nilai kadar air yang berlainan antar sampel karena lamanya penyimpanan sampel yang berlainan. Semakin lama waktu penyimpanan sampel, semakin besar nilai kadar airnya karena kitosan juga bersifat higroskopis (Silfianita, S. dkk, 2002).

Data analisa kadar abu dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 12. Hubungan antara Suhu dan [NaOH] terhadap Kadar Abu Kitosan

T (°C)	Kadar abu (%)	[NaOH] (%)	Kadar Abu (%)
85	0,44	40	0,16
105	0,24	50	0,36
125	0,36	60	0,37

Nilai kadar abu yang diperoleh sudah memenuhi kualitas standar produk kitosan yaitu sebesar 2 %

Analisa Massa Molar Kitosan (M_v). Pada umumnya massa molar kitosan yang ada di pasaran lebih besar dari 500.000. Dalam percobaan ini diperoleh nilai massa molar yang dapat dilihat pada tabel di bawah ini :

Tabel 13. Massa Molar (M_v) Kitosan untuk Variasi Suhu (t = 2 jam, [NaOH] = 50 %)

T (°C)	DD (%)	Massa molar
85	46,12	1.241.732
105	59,49	1.414.756
125	67,29	2.874.799

Hubungan antara nilai DD dengan nilai massa molar dapat dicari apabila kitosan yang dihasilkan memiliki panjang rantai yang sama sehingga nilai massa molar yang terukur hanya dipengaruhi oleh banyaknya gugus asetil yang tergantikan.

Tabel 14. Massa molar (M_v) Kitosan untuk Variasi [NaOH] (T = 125°C, t = 2 jam)

Konsentrasi NaOH (%)	DD (%)	Massa molar
40	47,5092	1.055.160
50	67,2869	2.874.799
60	79,3478	2.975.484

Dari hasil percobaan diperoleh bahwa semakin besar konsentrasi NaOH dan semakin tinggi suhu pada proses deasetilasi maka semakin besar derajat deasetilasi kitosan dan semakin besar pula harga massa molarnya.

Harga M_v dipengaruhi oleh panjang rantai dan banyaknya gugus percabangan. Semakin tinggi konsentrasi NaOH dan suhu proses deasetilasi akan mengakibatkan semakin banyak gugus asetil yang hilang sehingga harga massa molarnya seharusnya menurun. Tetapi dengan semakin panjangnya rantai kitin semula menyebabkan kitosan yang dihasilkan akan memiliki massa molar yang lebih besar.

Estimasi Nilai Ekonomis Sintesis Kitosan dari Limbah Kulit Udang. Pada percobaan skala pilot, diperoleh data bahwa untuk 1 run percobaan membutuhkan udang basah sebanyak 40 kg. Dari udang basah tersebut dihasilkan udang kering sebanyak 10 %. Proses deasetilasi akan menghasilkan kitosan dengan yield sebesar ± 25%, sehingga dapat

diestimasi biaya yang dikeluarkan untuk menghasilkan kitosan seperti yang dapat dilihat pada tabel 15 berikut.

Tabel 15. Rincian Pengadaan Bahan Kimia per Run Percobaan

Nama Bahan	Kapasitas (Satuan)	Harga satuan (Rp)	Biaya (Rp)
Limbah udang	40 kg	500	20.000
NaOH 98 %	6,4 kg	8.000	52.200
HCl 32,5 %	2,5 liter	14.000	35.000
Aquadest	85 liter	500	42.500
Biaya total			149.700

Harga jual dari kitosan pure analysis di pasaran per 25 gram sebesar Rp 400.000, sedangkan harga jual kitosan teknis minimum per kilogram sebesar Rp. 200.000,-, (bervariasi menurut besarnya derajat deasetilasi).

Jika ditinjau dari harga bahan yang digunakan dibandingkan terhadap nilai jual yang ada di pasaran, maka sangat dimungkinkan untuk melakukan optimasi kapasitas produksi yang menghasilkan nilai ekonomis produksi kitosan dari limbah kulit udang. Semakin tinggi derajat deasetilasi yang dihasilkan akan menghasilkan nilai jual yang semakin tinggi pula.

Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah pengurangan massa yang terjadi pada proses deproteinasi, dan demineralisasi sebesar 50-62 % dan 20-50% sedangkan pengurangan massa yang terjadi pada proses deasetilasi menunjukkan terjadinya transformasi gugus asetil menjadi gugus amina. Konsentrasi NaOH dan suhu dalam proses deasetilasi memegang peranan penting dalam peningkatan derajat deasetilasi kitosan. Derajat deasetilasi tertinggi yaitu 79.3478 % tercapai pada produk kitosan hasil deasetilasi pada konsentrasi NaOH 60 %, suhu 125 °C, dengan waktu deasetilasi 2 jam. Produk kitosan yang dihasilkan mempunyai kadar air kurang dari 10 % dan kadar abu kurang dari 2 %, dengan yield kitosan sekitar 25 %. Hasil perbandingan spesifikasi kitosan standar dan kitosan hasil percobaan :

No	Properties	Unit	ASTM	Percobaan
1	Derajat Deasetilasi	%	50-90	54-80
2	Massa molar	gr/mol	>500.000	1-3 x 10 ⁶
3	Densitas	gr/ml	0.45–.55	0.4520
4	Kadar Air	%	<10	1.43-8.49
5	Kadar Abu	%	< 2	0.16-0.44

Daftar Pustaka

- , 2005, *AS Miliki Data Lengkap Tentang Udang Indonesia*, <http://www.kompas.com/kompas-cetak/0506/24/ekonomi/1836670.htm>, 24 April 2006
- Bahtiar dan Rizal, 2006, *Pengelolaan Budidaya Udang Indonesia*, <http://www.brawijaya.ac.id>, 24 April 2006
- Baxter, A., Dillon, M., Taylor, K.D.A., & Robert, G.A.F., 1992, Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules*, 14, 166-169
- Chandumpai, A., et.al, 2004, Preparation and Physico-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species, *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*, *Carbohydrate Polymers*, 58, 467-474
- Cervera, M.F., et.al., 2004, Solid-state characterization derived from lobster chitin, *Carbohydrate Polymers*, 58, 401-408
- Darmono, 1991, *Budidaya Udang Panaeus*, Kanisius, Yogyakarta
- Hartati, F.K., dkk., 2002, Faktor-Faktor Yang Berpengaruh Terhadap Tahap Deproteinasi Menggunakan Enzim Protease Dalam Kitin Dari Cangkang Rajungan (*Portunus Pelagicus*), *Biosain*, 2
- Karmas, E., 1982, *Poultry and Seafood Technology*, Noyes Data Corporation, USA
- Khan, T.A., Peh, K.K., Ching, H.S., 2002, Reporting degree of deacetylation values of chitosan : the influence of analytical methods, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.*, 5, no. 3, 205-212
- Knaul, J.Z., Kassal, M.R., and Bui, V.T., 1998, Characterization of deacetylated chitosan and chitosan molecular weight review, *Canadian Journal of Chemistry*, 76, 1699-1706
- Ludwig, E.E., 1974, *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plant*, vol. 2, 2nd ed., Gulf Publishing Company, Houston
- No, H.K., Meyers, S.P., Lee, K.S., 1989, Crawfish Chitosan as Coagulant in Recovery of Organic Compounds from Seafood Processing Streams, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 575-579
- Rinaudo, M., Milas, M., Desbrieres J. , 1997, In : Goosen, M.F.A., editor. *Applications of chitin and chitosan*. Lancaster: Technomic, 89-102
- Robby, H.N, dan Handoko, P., 2003, Pengaruh Suhu dan Konsentrasi NaOH pada Proses Deasetilasi Chitin Menjadi Chitosan, *Laporan Penelitian Teknik Kimia* – Universitas Surabaya
- Sabnis, S. And Block, L.H., 1997, Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of n-deacetylation of chitosan, *Polym. Bull.*, 39, 67-71

- Sannan, t., Kurita, K., Iwakura, Y., 1978, Studies on Chitin : 7. I.r. Spectroscopic determination of degree of deacetylation, *Polymer*, 177, 3589-3600
- Savitha, V. Dan Timothy, J.S.,1997, Chitosan Membrane Interaction And Their Propable Role in Chitosan – Medicated Transfection, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 27, 265-267
- Silfianita, S. & Syahril, 2002, Pembuatan Membran Chitosan dan Aplikasinya Untuk Mengurangi Kadar Cr (IV) Dalam Air Limbah, *Skripsi*, Teknik Kimia – FTI ITS, Surabaya
- Solomons, Graham TW, 1980, *Organic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York
- Suhardi, 1993 , *Khitin Dan Khitosan*, buku monograf, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Synowiecki, J., and Al-Khateeb, N.A., 2003, Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and its Derivatives, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43, no. 2, 145-171